

NOVEL POLYMER AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP60228517**Publication date:** 1985-11-13**Inventor:** KAWAKUBO FUMIO; KOUNOO MIYAKO; YUKIMOTO
SADAO; ISAYAMA KATSUHIKO**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08F2/00; C08F2/02; C08F2/38; C08F4/00; C08F4/04;
C08F4/28; C08F4/32; C08F4/42; C08F4/72;
C08F283/00; C08F283/06; C08F283/12; C08F290/12;
C08G77/46; C08F2/00; C08F2/02; C08F2/38;
C08F4/00; C08F283/00; C08F290/00; C08G77/00;
(IPC1-7): C08F2/02; C08F2/38; C08F4/04; C08F4/32;
C08F4/72; C08F283/00; C09J3/14**- european:** C08F283/00A2; C08F283/12D; C08F290/12**Application number:** JP19840084849 19840426**Priority number(s):** JP19840084849 19840426**Also published as:**

EP0159716 (A)

US4618653 (A)

EP0159716 (A)

EP0159716 (B)

Report a data error he

Abstract of JP60228517

PURPOSE: To obtain a polymer excellent in tensile properties, by polymerizing a specified polymerizable monomer in the presence of an organic polymer having both a reactive silicon functional group and a polymerizable unsaturated group with the aid of a radical initiator having a reactive silicon functional group, etc. **CONSTITUTION:** The purpose polymer is obtained by polymerizing 100pts.wt. polymerizable monomer (e.g., acrylic acid) with 0-50pts.wt. compound having at least two independent polymerizable functional groups (e.g., polyethylene glycol diacrylate) in the presence of an organic polymer having reactive silicon functional groups and polymerizable unsaturated groups, in which the total number of these groups is equal to or greater than 1.1 on the average and the number of the polymerizable unsaturated groups is 0.1 or more with the aid of 0.01- 20pts.wt. radical polymerization initiator having a reactive silicon functional group (e.g., a compound of formula I) and/or radical chain transfer agent having a reactive silicon functional group (e.g., a compound of formula II).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-44845

⑤Int. Cl.⁸ 識別記号 庁内整理番号
 C 08 F 283/06 MQU 7142-4 J
 2/38 MCN 8215-4 J
 4/04 MEG 6779-4 J
 4/32 MET 6779-4 J
 // C 08 G 77/46 NUL 6609-4 J

⑭公告 平成2年(1990)10月5日

発明の数 1 (全16頁)

⑬発明の名称 新規重合体の製造法

⑯特 願 昭59-84849

⑰公 開 昭60-228517

⑱出 願 昭59(1984)4月26日

⑲昭60(1985)11月13日

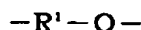
⑳発 明 者 川 久 保 文 夫 兵庫県神戸市須磨区西落合6-1番68-404号
 ㉑発 明 者 高 野 尾 美 也 子 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘4-8-1-2-1401
 ㉒発 明 者 行 本 定 生 兵庫県神戸市垂水区本多間5-1番174-202
 ㉓発 明 者 諫 山 克 彦 兵庫県神戸市北区筑紫ヶ丘4-8-7
 ㉔出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 ㉕代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外4名
 審 査 官 柿 崎 良 男

1

2

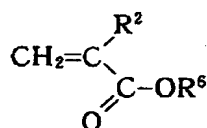
㉖特許請求の範囲

1 反応性シリコン官能基と重合性不飽和基の個数の合計が平均して1分子当り1.1個より多く、かつ重合性不飽和基の個数が0.1個より多く、主鎖が本質的に式



(式中、R¹は炭素数が1~8である2価の炭化水素基

で示される繰り返し単位を含むアルキレンオキッド重合体の存在下に、一般式



(式中、R²は水素原子、ハロゲン原子または炭素数が1~10の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基、R⁶は炭素数が1~20の置換または非置換の1価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基)

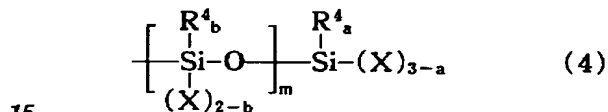
で表わされるビニル単量体を含む重合性単量体を重合させるにあたり、

(A) 成分として、分子内に少なくとも2個以上の独立した重合性官能基を有する化合物を、上記

重合性単量体100重量部に対し0~50重量部、
 (B) 成分として、反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤および/または反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤を0.01~20重量部使用することを特徴とする新規重合体の製造法。

2 アルキレンオキッド重合体が、反応性シリコン官能基を分子の末端に有し、かつ分子量が3000~15000である特許請求の範囲第1項記載の重合体の製造法。

3 反応性シリコン官能基が、一般式



15

(式中、R⁴は炭素数が1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基、Xは水酸基または異種もしくは同種の加水分解可能な基、aは0、1、2または3から選ばれる整数、bは0、1または2から選ばれる整数、mは0~18から選ばれる整数)であり、重合性不飽和基が、一般式

20



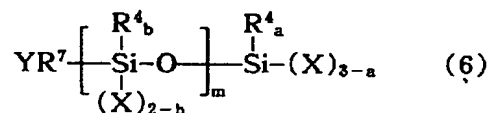
〔式中、 R^2 は前記に同じ、 Z は $-\text{R}-$ 、 $-\text{ROR}-$ 、 $-\text{ROC}(\text{O})-$ 、 $-\text{RNHC}(\text{O})-$ 、または $-\text{C}(\text{O})-$

(R は同種または異種の炭素数1~20の2価の炭化水素基)、 c は0または1の整数〕

で表わされる特許請求の範囲第1項記載の重合体の製造法。

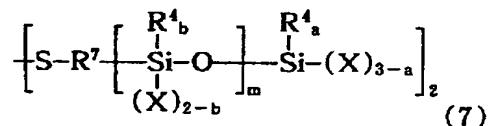
4 反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤が、一般式(4)で表わされる官能基を有するアゾ系または過酸化物系の化合物である特許請求の範囲第1項記載の重合体の製造法。

5 反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤が、一般式



〔式中、 R^7 は炭素数が1~20の脂肪族不飽和基を含み2価の炭化水素基、 Y は 10^{-3} を越える連鎖移動恒数を持ち、遊離ラジカルにより活性化される基、 R^4 、 X 、 a 、 b および m は前記に同じ〕

および、一般式



〔式中、 R^4 、 R^7 、 X 、 a 、 b および m は前記に同じ〕

で表わされる化合物からなる群から選ばれる1種または2種以上からなる特許請求の範囲第1項記載の重合体の製造法。

6 X がアルコキシ基である特許請求の範囲第3項または第5項記載の重合体の製造法。

7 Y がメルカプト($-\text{SH}$)基である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造法。

発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

本発明は、湿気より硬化し引張物性が改善されたゴム状弾性体もしくは樹脂状硬化物となる新規な重合体に関する。更に詳しくは、反応性シリコ

ン官能基と重合性不飽和基の個数が平均して1分子当たり1.1個より多く、かつ重合性不飽和基の個数が0.1個より多い有機重合体の存在下に、重合性単量体を重合させて得られる新規な重合体およびその製造方法に関する。

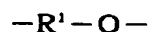
本発明者等は、先に、分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する有機重合体の性能改善を目的として、該有機重合体の存在下に各種重合性単量体を重合させる方法についての提案を行つた。該提案により得られる重合体は、例えば主鎖がポリエーテルである該有機重合体の耐候性の改善等に顕著な効果が認められる。しかしながら、該重合体から得られる硬化物の引張物性は、必ずしも満足のいくものではなく、分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有する有機重合体に比較すると特に破断時の伸びが少なく、劣っていた。伸びが少ないことにより該重合体の用途は大幅に限定され、例えば前者が汎用されている用途の1つである密封材組成物としては、実際上、使用は困難であつた。

該重合体の引張物性の改善を目的として種々の検討を行つた結果、本発明者等は、重合性単量体として分子中に少なくとも2個以上の独立した重合性官能基を有する化合物を併用し、かつ反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤および/または反応性シリコン官能基を有するラジカル連鎖移動剤を使用して重合性単量体を重合させることにより、引張物性が大幅に改善されることを見出し、特許出願を行つた。

〔発明の構成〕

本発明者等は、更に鋭意改善検討を行つた結果、重合性単量体を重合させる際共存させる有機重合体として反応性シリコン官能基と重合性不飽和基の個数の合計が1分子当たり平均して1.1個以上である有機重合体を使用することにより、引張物性が大幅に改善され、また条件次第では分子内に少なくとも2個以上の独立した重合性官能基を有する化合物を使用しなくても目的が達せられることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、反応性シリコン官能基と重合性不飽和基の個数の合計が1分子当たり平均して1.1個以上である主鎖が本質的に式

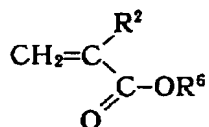


〔式中、 R^1 は炭素数が1~8である2価の炭

5

化水素基)

で示される繰り返し単位を含むアルキレンオキシド重合体の存在下に、一般式



(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または炭素数が1~10の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基、 R^6 は炭素数が1~20の置換または非置換の1価の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基)

で表わされるビニル単量体を含む重合性単量体を重合させるにあたり、

- (A) 成分として、分子内に少なくとも2個以上の独立した重合性官能基を有する化合物を、上記重合性単量体100重量部に対して、0~50重量部、
(B) 成分として、反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤および/または反応性シリコン官能基を有するラジカル連鎖移動剤を0.01~20重量部、

使用することを特徴とする新規な重合体の製造方法および得られる重合体組成物に関する。

上記有機重合体は、例えば特公昭45-36319、同46-12154、同49-32673、特開昭50-156599、同51-73561、同54-6096、同55-13768、同55-82123、同55-123620、同55-125121、同55-131021、同55-131022、同55-135135、および同55-137129等で提案されている方法で得ることが出来る。

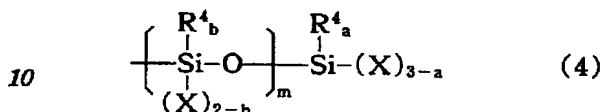
これ以外にも、上記公報において使用可能なアルキレンオキシド重合体として、例えばアリルグリシジルエーテルのような不飽和基含有エポキシ化合物を共縮重合させることにより、得られる側鎖に不飽和基の導入された構造のものも使用することが出来る。

本発明において使用可能な反応性シリコン官能基と重合性不飽和基の個数の合計が1分子当たり平均して1.1個以上である有機重合体としては上記のものに限定されることはないが、好ましくは主鎖が実質的にポリエーテル、エーテル・エステルブロック共重合体で分子量は300~30000のものであり、更に好ましくは分子量が500~15000のア

6

ルキレンオキシド重合体であり、かつ反応性シリコン官能基が分子の末端に結合したものである。

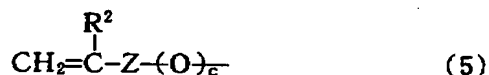
ここでいう反応性シリコン官能基とは、珪素原子と結合した加水分解性基やシラノール基のように湿分や架橋剤の存在下、必要に応じて触媒等を使用することにより縮合反応を起こす基と定義でき、代表的には一般式(4)



(式中の R^4 、 X 、 a 、 b および m は前記と同じ)

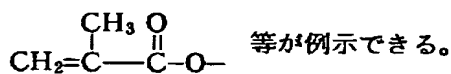
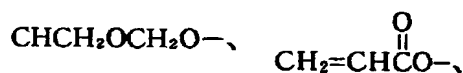
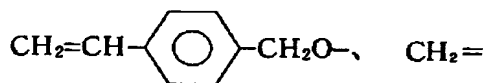
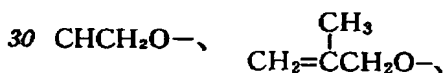
で表わされる基である。 X としては水酸基のほか加水分解性基として、例えばハロゲン基、ヒドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基等が例示できる。縮合反応時の生成物の影響、取扱い易さ等を考慮すればアルコキシ基が好ましい。また R^4 としては、原料入手の容易さからはメチル基またはフェニル基が好ましい。

重合性不飽和基としては、代表的には一般式(5)



(式中の R^2 、 Z および C は前記と同じ)

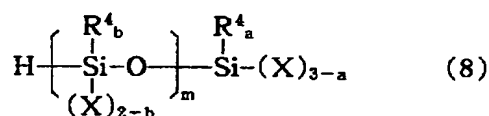
で表わされる基が使用でき、具体的には $\text{CH}_2=$



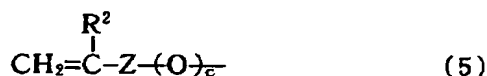
このような、分子内に反応性シリコン官能基と重合性不飽和基とを有するアルキレンオキシド重合体は、例えば一般式(8)

7

8



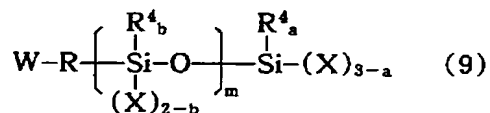
(式中の R^4 、 X 、 a 、 b および m は前記と同じ)で表わされる水素化シリコン化合物を、一般式(5)



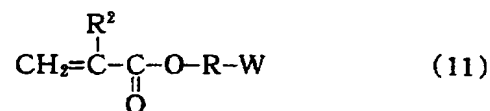
(式中の R 、 Z および c は前記と同じ)で表わされる、不飽和基を有するアルキレンオキシド重合体に、塩化白金酸のような白金系化合物を触媒として所謂ヒドロシリル化反応により付加させることにより製造することが出来る。但し、本発明において使用できるためには、(8)式で表わされる水素化シリコン化合物の添加量は、(5)式で表わされる不飽和基のモル数より多くない事が絶対必要で、アルキレンオキシド重合体中にある不飽和基のモル数等から計算し、平均して少くとも0.1個の不飽和基が該重合体中に残るような比率で水素化シリコン化合物を反応させることが必須である。

前記以外の反応性シリコン官能基と重合性不飽和基とを有するアルキレンオキシド重合体を製造する方法としては、

(i) 水酸基末端アルキレンオキシド重合体にトルエンジイソシアネートのようなポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端アルキレンオキシド重合体とし、その後、該イソシアネート基に一般式(9)



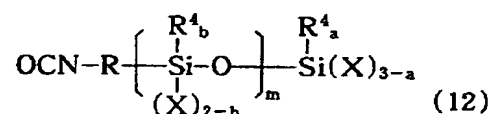
(式中、 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)より選ばれた活性水素含有基、 R^4 、 R 、 X 、 a 、 b および m は前記と同じ)で示されるシリコン化合物および下記化合物(10)(11)の W 基を反応させる方法、



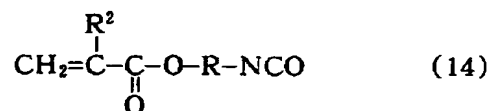
(式中、 R^2 、 W およびは前記と同じ)で表わされる基重合性不飽和基含有化合物。

(ii) 一般式(8)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体のオレフィン基に、 W がメルカプト基である一般式(9)で示されるシリコン化合物および(10)式で示される重合性不飽和基含有化合物のメルカプト基を付加反応させる方法および

(iii) 水酸基末端アルキレンオキシド重合体の水酸基に一般式(12)



(式中、 R^4 、 R 、 X 、 a 、 b および m は前記と同じ)で示されるシリコン化合物および下記化合物(13)(14)を反応させる方法



(式中、 R^2 、 R は前記と同じ)で表わされる重合性不飽和基含有化合物。

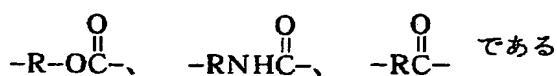
などが具体的にあげられるが、本発明ではこれら上述の方法に限定されるものではない。

一般式(7)における R^4 は炭素数1~20の同種または異種の1価の炭化水素基であり、その具体例としては、たとえばメチル、エチルなどのアルキル基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。さらに R^4 は一般式 $(\text{R}^1)_3\text{SiO}-$

(R^1 は炭素数1~20の同種または異種の1価の炭化水素基を表わす)で示されるトリオルガノシロキシ基であつてもよい。また一般式(8)における X はシラノール基または異種もしくは同種の加水分解可能な基であり、その具体例としては、た

例えばハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。一般式(8)で示される水素化シリコン化合物の具体例としては、たとえばトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘプタメチル-1, 1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1, 1-ジメチル-2, 2-ジメチルジシロキサンなどのハイドロシラン類；メチルトリ（イソプロペニルオキシ）シランなどのアルカニルオキシシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

前記一般式(8)で示される水素化シリコン化合物と一般式(5)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体とを反応させる方法においては、それらを反応させた後、一部または全部のX基をさらに他の加水分解可能基またはヒドロキシル基に変換することができる。たとえばX基がハロゲン基、ハイドライド基のばあいはアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシル基などに変換して使用の方が好ましい。一般式(5)において、R²は水素原子または炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であるが、水素原子または炭化水素基が好ましく、とくに水素原子であることが好ましい。Zは炭素数1~40、好ましくは1~20の2価の有機基であるが、-R-、-ROR-、

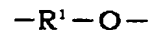


ことが好ましく、とくにメチレン基が好ましい。

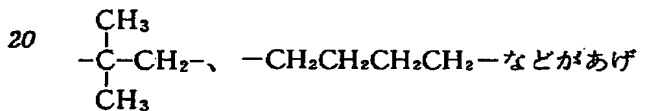
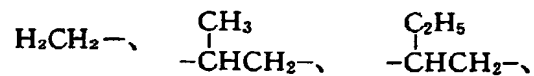
一般式(5)で示されるオレフィン基を有するアル

キレンオキシド重合体の具体的製造法としては、特開昭54-6097号公報において開示されている方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物を重合する際に、アリルゲリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが例示できる。

本発明で使用するアルキレンオキシド重合体の主鎖は、本質的に一般式



(式中、R¹は2価の有機基であるが、その大部分が炭素数1~4の炭化水素基であるとき最も好ましい)で示される繰返し単位を有するものが好ましい。R¹の具体例としては、-CH₂-、-



られる。前記アルキレンオキシド重合体の主鎖は1種だけの繰返し単位からなつていてもよいし、2種以上の繰返し単位よりなつていてもよいが、



アルキレンオキシド重合体の分子量としては500~30000のものが好ましいが、3000~15000のものがさらに好ましい。

本発明の処方により得られる重合体の引張物性が改善され、低モジュラス高伸び化が達成される理由としては以下のように考えられる。重合性不飽和基と反応性シリコン官能基を同一分子内に有する有機重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合させることにより、該有機重合体が所謂マクロマーとしてビニル系重合体に取り込まれ、生成重合体はビニル系重合体に該有機重合体がグラフトしたような構造となる。その際本発明請求の範囲に記載されているような反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤および/または反応性シリコン官能基を有するラジカル連鎖移動剤を使用すると、上記生成ビニル系重合体の片末端に反

11

応性シリコン官能基が導入される。結果として、擬似テレケリック重合体が得られ、架橋点間分子量が従来法に比較して大きくなり、本発明の目的とした引張物性の改善が達成される。

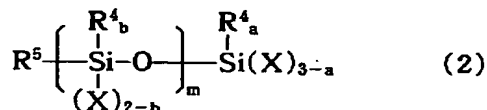
上記の反応性シリコン官能基を有する有機重合体は単独で使用しても良いし、2種またはそれ以上併用することも可能である。また該重合体を50重量%以上含有するような混合物も使用することができる。

本発明で用いられる重合性単量体とは、一般式 10



(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数が1~10の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基、 R^3 は R^2 と同一の基、置換または非置換の1価の芳香族炭化水素基、アルケニル基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトリル基、ピリジル基、アミド基、グリシドキシ基である)

で表わされるビニル系単量体、及び一般式



(式中、 R^4 は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基、 R^5 は重合性二重結合を有する有機残基、 X は水酸基または異種もしくは同種の加水分解可能な基、 a は0、1、2または3の整数、 b は0、1または2の整数である)

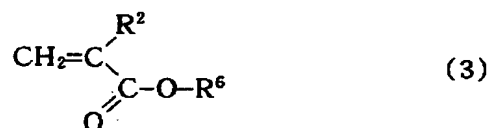
で表わされるビニル系単量体からなる群から選ばれる1種または2種以上の重合性単量体を指す。

(1)式で示されるビニル系単量体としては、具体的にはエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ピリジン、スチレン、クロルスチレン、2-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ベンジル、グリシジルアクリレート、メタ

12

クリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、 n -メチロールアクリルアミド等が例示できる。

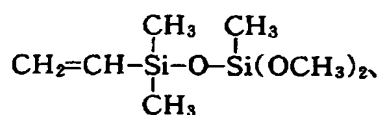
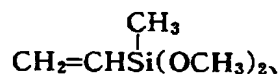
本発明においては、特に密封材組成物および粘着材組成物に応用する場合には、一般式



(式中の R^2 、 R^6 は前記に同じ)

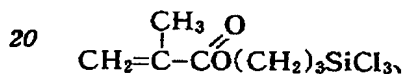
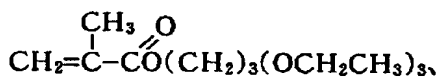
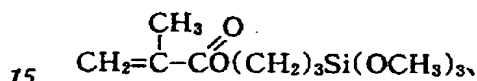
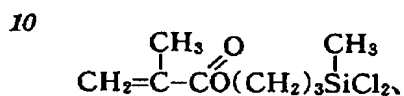
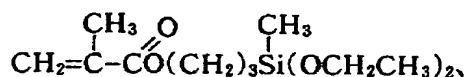
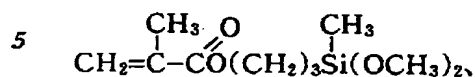
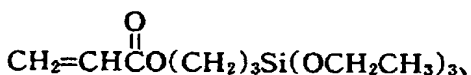
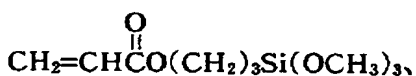
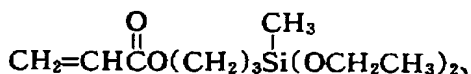
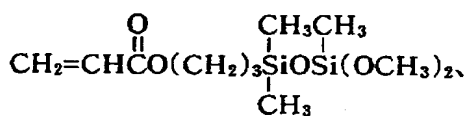
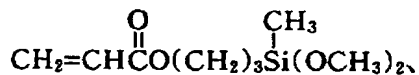
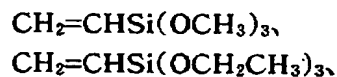
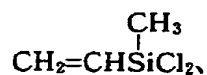
で表わされる所謂アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系の単量体を用い、必要に応じ前記の重合性単量体を併用する。即ち、 R^2 としては水素原子もしくはメチル基が好ましく、また R^6 で表わされる置換または非置換の1価の炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、イソオクチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、ジアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基、ベンジル基等が挙げられるが、 n -ブチル基、2-エチルヘキシル基が好ましい。

(2)式で示されるビニル系単量体としては具体的には、

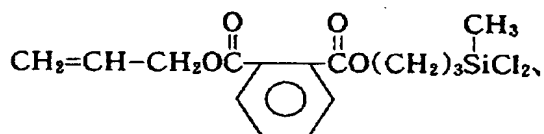
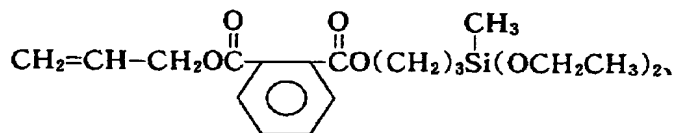
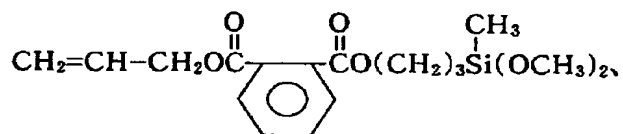


13

14

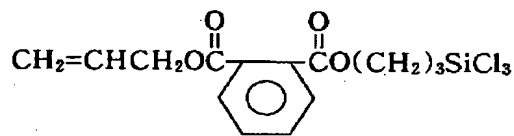
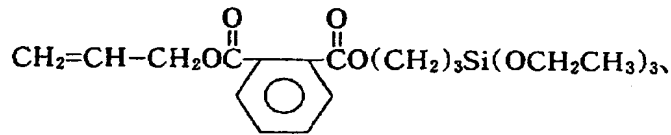
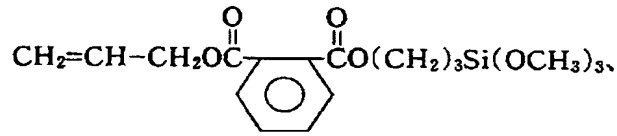


25

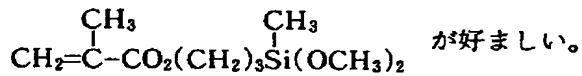
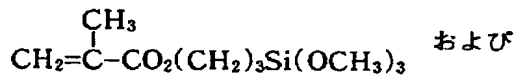


15

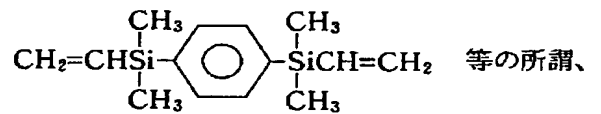
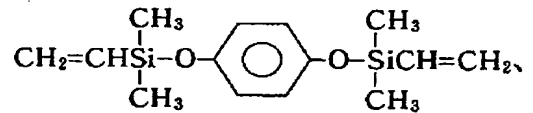
16



等が例示できるが、特に

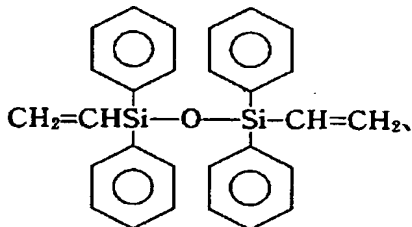


本発明で使用できる、分子内に少なくとも2個以上の重合性官能基を有する単量体としては、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 5ペンタンジオールジアクリレート、1, 5ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、



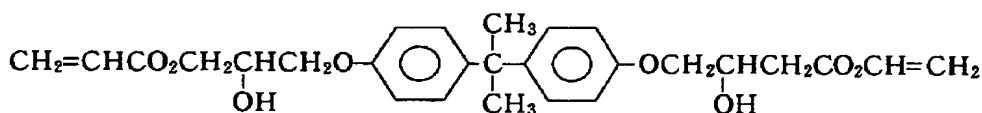
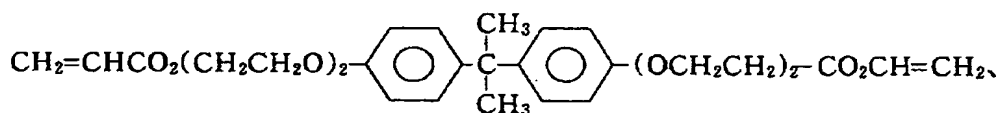
付加型シリコンの原料として使用できる、分子中に平均して少なくとも2個以上の不飽和基を有するシリコン化合物、

水酸基末端ポリブタジエンのジメタクリレート (商品名: NISSO-PB TE2000、日本曹達製)

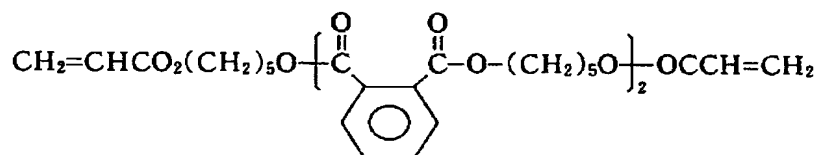
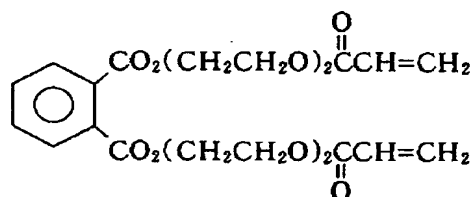


17

18



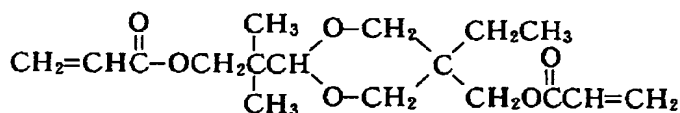
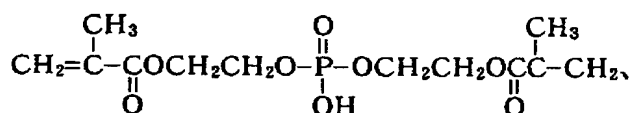
等の多価エポキシ化合物に、エポキシ基に対して *させたもの
等モルのアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応*10



等の水酸基末端のポリエステルに対し、等モルの
アクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させたもの

*等モルのアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応
させたもの、ジアルキルオルソフタレート、ジアル
キルイソフタレート、アリルアクリレート、アリル

末端水酸基のポリウレタンに、水酸基に対して*25 メタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、



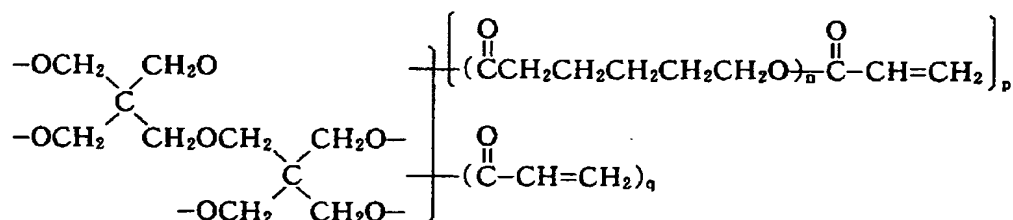
等の特開昭50-13496、同50-149797、同53-
136583、同55-13768等の特許公開公報に開示さ
れている重合体、

トリメチロールプロパントリアクリレート、ト
リメチロールプロパントリメタクリレート、ペン
タエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリ

スリトールトリメタクリレート、トリス(2-ヒ
ドロキシエチル)イソシアヌル酸のトリアクリレ
ートまたはトリメタクリレート、トリアリルシア
ヌレート、テトラメチロールメタンテトラメタク
リレート、テトラメチロールメタンテトラアクリ
レート、

19

20



〔商品名：DPCA-20($n=1$ 、 $P=2$ 、 $q=4$)

DPCA-30($n=1$ 、 $p=3$ 、 $q=3$) 10

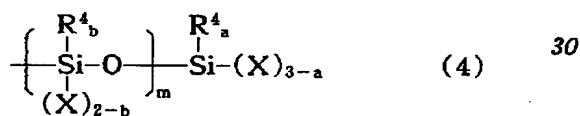
DPCA-60($n=1$ 、 $p=6$ 、 $q=0$)

DPCA-120($n=2$ 、 $p=6$ 、 $q=0$; 日本化学工業製)

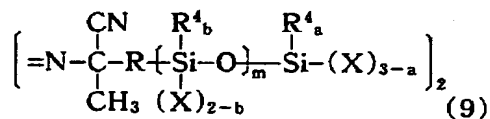
ジアリルフタレート重合体 (商品名：ダイソーダップL、大阪曹達製)

1, 2-ポリブタジエン重合体 (商品名：NISSO-PB、日本曹達製) 等が例示できる。これらのものは単独で使用しても良いし、また2種以上で併用することも可能である。使用量としては、(A)成分の重合性単量体100重量部に対し、0~50重量部が好ましく、更に好ましくは0~10重量部で使用するのが良い。多量に使用するのには連鎖移動剤およびラジカル重合開始剤の使用量や重合時の溶剤の存在の有無等の重合条件によっても異なるが、ゲル化し易くなるので好ましくない。

本発明における反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤としては一般式

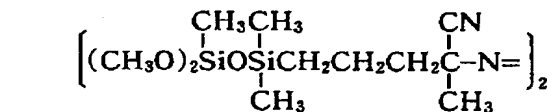
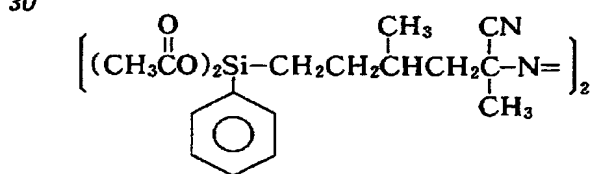
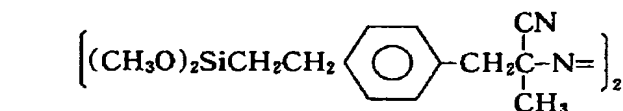
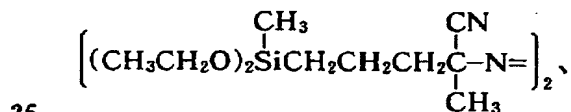
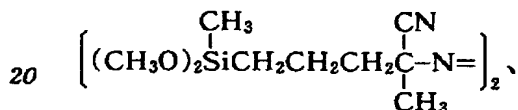
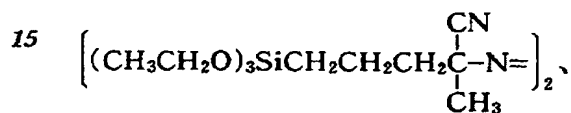
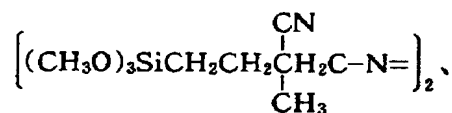


(式中の R^a 、 X 、 m 、 a 、 b は前記と同じ) で表わされる基を有するアゾ系もしくは過酸化物系の化合物が使用できる。このようなアゾ系のラジカル重合開始剤としては、一般式(9)



(式中の R^a 、 X 、 R 、 a 、 b 、 m は前記と同じ) で表わされる化合物が好ましく、さらに X がメトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基の

場合がとくに好ましい。そのようなアゾ系化合物の具体例としては、

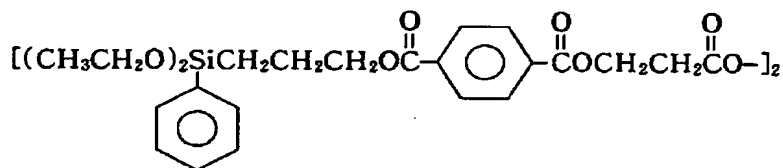
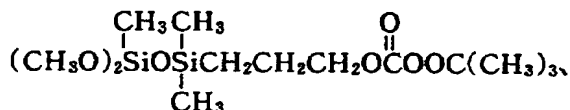


などがあげられるが、それらに限定されるものではない。

一方、過酸化物系のラジカル重合開始剤の具体例としては、

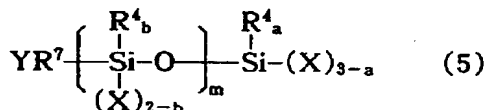
21

22

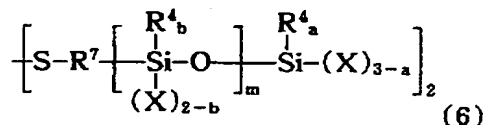


などがあげられるが、それらに限定されるものではない。

本発明における反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤としては、一般式(4) (前記) で表わされる反応性シリコン官能基を有するもので、一般式



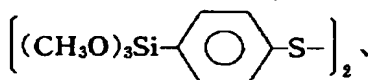
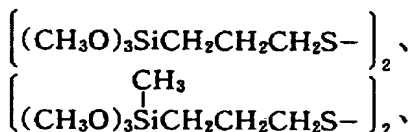
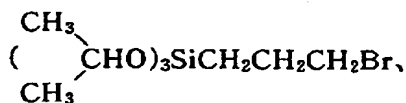
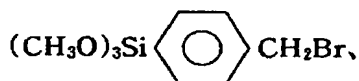
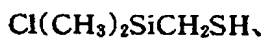
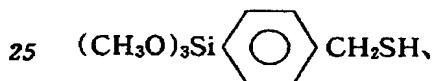
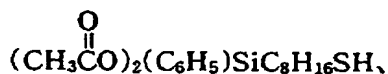
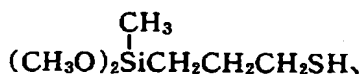
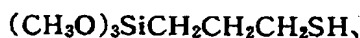
および一般式



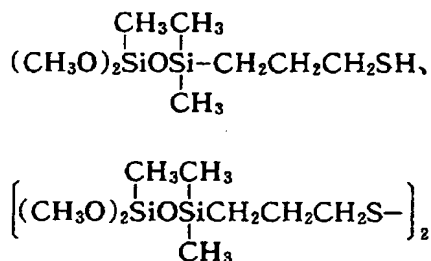
(式中の R^4 、 R^7 、 X 、 Y 、 a 、 b 、 m は前記に同じ) で表わされる化合物が例示できる。

式中、 R^7 は炭素数が1~20の脂肪族不飽和基を含み2価の炭化水素基であり、 Y は 10^{-3} を超える連鎖移動恒数を持ち、遊離ラジカルにより活性化される基である。 Y としてはメルカプト基、臭素原子、アミノ基等が例示出来るが、特にメルカプト基が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、



23



等が挙げられる。

重合は通常の方法で行うことが出来、具体的には前記の反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤以外のラジカル開始剤による方法、紫外線やX線、γ線の照射による方法等が採用できる。ラジカル開始剤としては、具体的には前記の反応性シリコン官能基を有するラジカル重合開始剤のほかにベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルハイドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化水素等のような過酸化化合物；アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物；過硫酸塩、ジ-イソプロピルパーオキシジカルボネートのような過酸化化合物等が挙げられる。溶剤は必要に応じて使用することは可能である。使用する場合は、反応性シリコン官能基を有する有機重合体およびビニル系単量体いずれに対しても不活性な溶剤が好ましく、具体的にはエーテル類、炭化水素類、酢酸エステル類等が挙げられる。重合温度は特に制限はなく、重合方法およびラジカル開始剤による方法の場合は、使用する開始剤種により最適な温度を設定することが出来るが、通常は50~150℃で行うのが好ましい。また必要に応じてメルカプタン類や含ハロゲン化合物の様な連鎖移動剤を前記の反応性シリコン官能基を有する連鎖移動剤と併用して使用することによりビニル系単量体の重合度を調節することも可能である。ビニル系単量体は、全量を一括して仕込んでも良いが、発熱量の調節等の目的で分割または連続的に仕込むことも可能である。

このようにして得られる新規な重合体は、必要に応じてホワイトカーボン、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク、石棉、ガラス繊維等のような補強性または非補強性の充填剤や可塑剤および酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔

24

料、難燃剤等の各種添加剤を混入することにより、接着剤や粘着剤、塗料、密封材組成物、防水材、吹付材、型取り用材料および注型ゴム材料等として有用に使用することができる。なかでも密封材組成物と粘着剤組成物への応用は特に有用である。

本発明の硬化性弾性体組成物をシーリング材に使用するばあいには必要に応じて可塑剤、充填剤、補強剤、垂れ防止剤、着色剤、老化防止剤、接着促進剤、硬化触媒、物性調整剤などを配合し

うる。

可塑剤としては物性の調節、性状の調節などの目的によるジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油などを単独または2種以上混合して使用することができるが必ずしも必要とするものではない。なおそれら可塑剤は重合体製造時に配合することも可能である。充填剤、補強材としては重質および軽質炭酸カルシウム；脂肪酸、樹脂酸、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤などで表面処理を行なった炭酸カルシウム；炭酸マグネシウム；タルク；酸化チタン；硫酸バリウム；アルミナ；アルミニウム、亜鉛、鉄などの金属粉；ペントナイト；カオリンクレー；ヒュームドシリカ；石英粉；カーボンブラックなどの通常のを1種または2種以上用いる。とくにヒュームドシリカなど透明性を与える充填剤、補強材を用いると透明性に優れたシーリング材をつくる事も可能である。垂れ防止剤としては水添ヒマシ油誘導体；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウムなどの金属石ケン類などがあげられるが、使用目的または充填剤、補強剤の配合によつては不要なばあいがある。着色剤としては必要に応じて通常の無機、有機顔料、染料などが使用できる。

物性調整剤としては各種シランカップリング剤、たとえばメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン類； γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどの官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類などが必要に応じて添加される。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させたときの硬度をあげたり、硬度をさげ伸びを出したりする。接着促進剤は本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属などに対し接着性を有し、また各種プライマーを用いれば広範囲な材料に対し接着させることが可能であるので必ずしも必要ではないが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを1種または2種以上用いることによりさらに多種類の被着体に対しても接着性を改善することができる。硬化触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫などの有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、 N -メ

チルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸よりえられる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミン基を有するシランカップリング剤、たとえば γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどの公知のシラノール縮合触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。なお、作業性の改善、粘度の低下などの目的で溶剤を配合してもよく、たとえばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン系溶剤があげられる。これらの溶剤は重合体製造時に用いてもよい。老化防止剤はとくに添加することを要しないが通常の酸化防止剤、紫外線吸収剤を使用してもよい。かかるシーリング材組成物はすべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製してもよく、また硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水などの成分を予め配合しておき、該配合剤(材)と重合体組成物とを使用前に混合する2成分型として調製することもできる。

前記シーリング材組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、または配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。

前記シーリング材組成物が2成分型の場合、重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要があるため配合剤中には若干の水分を含有していてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固形物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの

低級アルコール、 n -プロピルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することによりさらに貯蔵安定性は向上する。

本発明の組成物を粘着剤として用いるばあいには必要に応じて前記シーリング材で用いた硬化触媒、老化防止剤、可塑剤、補強材、物性調整剤、溶剤などが使用される。また目的によつてはロジンエステル樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、キシレンフェノール樹脂、クマロン樹脂、芳香族系脂肪族／芳香族共重合系及び脂環族系などの石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、低分子量ポリスチレン樹脂など通常の粘着剤組成物に添加される公知の添加剤を配合してもよい。前記粘着剤組成物はテープ、シート、ラベル、箔などに広く適用しうる。すなわち、たとえば合成樹脂製または変性天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスベストまたはガラス繊維布などの基質材料に無溶剤液状型、溶剤型、エマルジョン型またはホットメルト型などの形で前記粘着剤組成物を塗布し、湿気または水分に暴露し、常温硬化または加熱硬化させればよい。

〔実施例および効果〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

参考例 1

全末端の95%が $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ 基である平均分子量が8000であるプロピレンオキシド重合体100gを反応容器にとり、ジメトキシメチルシラン1.77g、塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の10重量%イソプロパノール溶液0.013gを添加した後、80℃に昇温し、4時間反応させる。IRスペクトルをとり、 2100cm^{-1} 付近のSi-H吸収の消失を確認後、反応を終了する。

ヨウ素価を測定すると2.0であり、この値から計算すると、得られた重合体中には平均して1.2個の反応性シリコン官能基と0.6個の重合性不飽和基が存在することになる。

参考例 2

ジメトキシメチルシランを0.88g使用する以外

は参考例1と同じ条件で反応を行ない、分子内に平均して0.6個の反応性シリコン官能基と1.2個の重合性不飽和基を有する重合体を得た。

実施例 1

参考例1で得られた、平均して1.2個の反応性シリコン官能基と0.6個の重合性不飽和基を有するプロピレンオキシド重合体100gを反応容器にとり、減圧下脱揮し、窒素置換を行つた後90℃まで加温、攪拌しておく。そこへ、別に調製しておいた n -ブチルアクリレート95.4g、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸トリアクリレート1.8g、 γ -メルカプトプロピルジメトキシシラン2.3gおよび2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(以下AIBNと略す)0.5gとから成る混合溶液と窒素雰囲気下2時間かけて滴下する。滴下終了後、15分後と30分後に夫々AIBN0.25gずつを4重量倍のアセトンに溶解し追加する。追加終了後、30分間攪拌を続け重合反応を終了する。

得られた重合体は微黄色、透明な粘稠な液体でガスクロマトグラフィー分析(以下GC分析と略す)による残存モノマー量は0.6%、粘度460ポイズ(23℃)であつた。この重合体100gに対し、脂肪酸処理膠質炭酸ウルシウム120g、酸化チタン30g、ジオクチルフタレート60g、水添加ヒマシ油6g、スチレン化フェノール1g、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤1gを加え3本ペイントロールを3回通し充分に混練した後、別に調製しておいたジブチル錫ジラウレート3gおよびラウリルアミン1gから成る硬化触媒を添加し、充分に混練する。

JIS A-5785に準拠し、2型のH型試験片を作製し所定の養成を行つた後、引張試験を行つた。150%引張時のモジュラス(以下、 M_{150} と略す)が $2.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 、破断時強度(以下 T_b と略す)が $5.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 、破断時伸び(以下、 E_b と略す)が580%という良好な引張特性を示した。

実施例 2~4

表1に示した単量体組成および反応性シリコン官能基と重合性不飽和基とを有する有機重合体を使用する以外は実施例1と同じ条件で重合、および得られる重合体の引張物性の評価を行つた。結果を表1に示した。

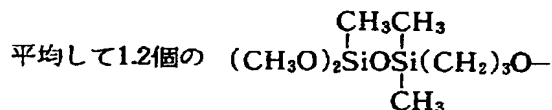
表

1

反応性シリコン官能基およびまたは重合性不飽和基を有する有機重合体			実施例 2	実施例 3	実施例 4
重合性特性	単量体混合溶液組成	n-ブチルアクリレート	93.7	97.2	92.1
		γ-メルカプトプロピルジメトキシチルシラン	3.5	2.3	5.3
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	2.1	—	—
		トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸トリアクリレート	—	—	2.1
		AIBN	0.5	0.5	0.5
	粘度(23℃)(ポイズ)		310	450	350
H型引張物性	M ₁₅₀ (kg/cm ²)	2.9	2.7	2.6	
	T _B (")	6.1	6.2	5.8	
	E _B (%)	580	570	620	
	破壊状態	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	

このように重合性不飽和基を有する有機重合体の存在下に重合性単量体の重合を行なうことにより、多官能性単量体を使用しなくても良好な硬化物物性を有する重合体を得られることが分かる。

実施例 5



基と0.6個のCH₂=CHCH₂O-基とを有する平均分子量が9600のプロピレンオキシド重合体100gを反応容器にとり、減圧下脱揮し窒素置換を行った後、90°Cまで加温、攪拌しておく。そこへ別に調製しておいた2-エチルヘキシルアクリレート95.4g、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート2.20g、γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン3.5gおよびAIBN0.5gとから成る混合溶液を窒素雰囲気下、2時間かけて滴下する。滴下終了後、15分後と30分後に夫々AIBN0.25gずつを4重量倍のアセトンに溶解し追加する。追加終了後30分間攪拌を続け重合反応を終了する。

得られた重合体は微黄色、透明で粘稠な液体で

粘度は液体で、実施例1と同様の評価を行ったところM₁₅₀=3.2kg/cm²、T_B=6.1kg/cm²、E_B=560%の良好な引張物性を示した。

実施例 6~8

表2に示した単量体組成を使用する以外は実施例1と同じ条件で重合を行ない、また得られた重合体の引張物性の評価も行った。

31

32

表

2

			実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8
重合体特性	単量体混合溶液組成	n-ブチルアクリレート	92.8	95.0	94.0
		γ-メタクリル オキシプロピル ジメトキシメチ ルシラン	—	0.5	0.5
		トリス(2-ヒド ロキシエチル)イ ソシアヌル酸ト リアクリレート	2.7	—	—
		反応性シリコン 官能基含有アゾ 系重合開始剤*	4.5	4.5	—
		反応性シリコン 官能基含有過酸 化物系重合開始 剤**	—	—	5.5

		実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8
5	粘度(23°C)(ポイズ)	530	490	410
	M _{iso} (kg/cm ²)	2.7	2.9	2.8
	T _B (kg/cm ²)	5.8	5.6	5.8
	E _B (%)	540	480	470
	破壊状態	凝集 破壊	凝集 破壊	凝集 破壊
10				
15				

